

27. 9. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

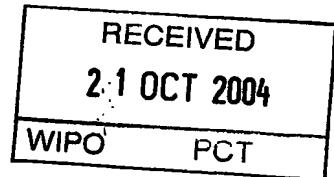
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-198726
[ST. 10/C]: [JP2003-198726]

出願人
Applicant(s): 昭和电工株式会社

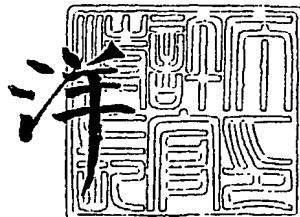


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3061363

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034143
【提出日】 平成15年 7月17日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C09K 3/14 550
【発明の名称】 酸化セリウム研磨材の製造方法及び得られる酸化セリウム研磨材
【請求項の数】 7
【発明者】
【住所又は居所】 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社内
【氏名】 水上 洋
【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200971

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化セリウム研磨材の製造方法及び得られる酸化セリウム研磨材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸セリウムを原料として、焼成をして酸化セリウム研磨材を製造する方法において、炭酸セリウム中のフッ素の含有量F（質量ppm）に応じて、焼成温度T（℃）を

730-14 [10g (F)] ≤ T ≤ 790-10 [10g (F)]
の範囲内に設定することを特徴とする酸化セリウム研磨材の製造方法。

【請求項2】 pH9以上のアルカリ溶液に懸濁させた際に酸化セリウムに対して20質量ppm以上1000質量ppm以下のフッ化物イオンが溶出することを特徴とする請求項1に記載の酸化セリウム研磨材の製造方法により製造された酸化セリウム研磨材。

【請求項3】 酸化セリウムを0.5質量%以上50質量%以下含有し、水および酸化セリウムを分散しうる添加剤を含有する酸化セリウム研磨材スラリーにおいて、上澄みに存在するフッ化物イオン濃度がスラリー中10ppm以上で500ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化セリウム研磨材の製造方法により製造された酸化セリウム研磨材スラリー。

【請求項4】 請求項3に記載の酸化セリウム研磨材スラリーに水洗工程を施すことを特徴とする酸化セリウム研磨材スラリーの製法。

【請求項5】 可溶性フッ化物イオン濃度が10質量ppm以下であることを特徴とする請求項4に記載の方法で製造された酸化セリウム研磨材スラリー。

【請求項6】 不溶性フッ素の含有量が酸化セリウムに対して1~100質量ppmであることを特徴とする請求項2に記載の酸化セリウム研磨材。

【請求項7】 フッ素の含有量が10~500ppmの炭酸セリウムを原料として用い請求項1に記載の方法で製造される比表面積9.5~12.2m²/gの酸化セリウム研磨材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体平坦化加工用の高純度酸化セリウム研磨材の製造方法及び得られる酸化セリウム研磨材に関する。

【0002】**【従来の技術】**

半導体の平坦化プロセスにおいて高純度酸化珪素を使用した研磨材が従来から使用されているが、近年、高純度酸化セリウム研磨材を使用した平坦化プロセスが増えている。酸化セリウムは酸化珪素質研磨材と比較して加工速度が高く、また、幅広いpH域で安定なスラリーを調整できるため添加剤の選択肢が広いという利点がある。

【0003】

しかし、酸化セリウムの欠点として、従来から使用されている酸化珪素質研磨材と比較してスクラッチが入りやすいこと、また酸化セリウム研磨材の研磨性能がシリカ系の研磨材と比較して安定しないといった問題がある。

【0004】

高純度酸化セリウム研磨材は炭酸セリウム、モノオキシ炭酸セリウム、蔥酸セリウム等の高純度の原料を焼成することにより製造される。炭酸セリウムを原料として使用した例として特許文献1に記載がある。硝酸塩、塩化物等の可溶性セリウム化合物から水酸化物を合成し、焼成、粉碎、分級することによっても酸化セリウム研磨材が製造されている。

【0005】

炭酸セリウム、モノオキシ炭酸セリウム、蔥酸セリウム等の難溶性セリウム塩は硝酸塩、塩化物等の三価の水溶性セリウム塩を原料として製造される。アルカリ金属、アルカリ土類金属、セリウムを除く希土類金属、遷移元素等の元素は複塩析出、溶媒抽出、イオン交換等の化学操作を経て除去される。炭酸セリウム等の難溶性セリウム塩の純度は原料である可溶性セリウム塩の純度で決定される。現在では金属イオン不純物の濃度が100ppm以下の炭酸セリウムは市場から入手可能である。

【0006】

酸化セリウム研磨材の研磨性能に影響を与える大きな因子として、酸化セリウムの結晶性がある。酸化セリウムの結晶性に影響を与える因子としては、焼成時の最高温度、保持時間、昇温速度等がある。焼成温度が高いと一次粒子径が著しく大きくなり、スクラッチの原因となる。逆に焼成温度が低いと大きな比表面積を有することから付着、凝集の原因となる。

【0007】

炭酸セリウムを原料として用いて酸化セリウム研磨材を製造する際に、上記の焼成条件はきわめて狭いものとなる。炭酸セリウムの結晶形態、純度は製造元や製造ロット毎に異なっており、最適な焼成条件は変動する。焼成条件は逐次調整が必要であり、酸化セリウム研磨材の品質変動の主たる原因である。

従来技術においては、フッ素を積極的に導入する酸化セリウム研磨材の報告が多数なされている。例えば特許文献2においては、原料とフッ素成分含有溶液を混合してスラリー状態にすることにより該スラリー中の原料を粉碎する工程を有することを特徴とするセリウム系研磨材の製造方法が記載されている。また、電子材料用ガラス基板研磨用途ではフッ素成分濃度が0.01重量%～1.0重量%のものが好適であるとの記述がなされている。しかし、該公報で示されているフッ素の効果は、原料粉碎時の粗大粒子低減効果であり、焼成時におけるフッ素による酸化セリウムの粒子成長に与える影響に関する記述がなされていない。

また、特許文献3では、フッ素の含有量が0.1%以上で、全希土酸化物含有量中のCeO₂の含有量が30%以上の組成を有し、Ln₂O₃の形態の酸化物を安定相とするSc, Y, La等の希土類元素を、フッ素に対してLnF₃を形成するのに必要な量以上又はLnOFを形成するのに必要な量以上にし、すべての上記希土類元素の酸化物換算量を全希土酸化物中で70%以下とするセリウム系研磨材とするという記述がなされている。しかし、該広報において、フッ素の効果は3価の希土類元素との量的関係について記載されているものの、その効果については3価の希土類のフッ化物化あるいはオキシフッ化物化による軽希土類酸化物の水和防止であり、3価の希土類元素の含有量が極端に少ない高純度酸化セリウムで問題にするフッ素の影響とは本質的に異なる。

また、特許文献4も同様であり、軽希土類をフッ素化することを特徴とするも

のであるが、趣旨としては特許文献5と同一である。

特許文献6には、フッ素成分を含有し、かつLaおよびNdをCeに対して0.5原子%以上含有し、比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の研磨材の品質検査方法に関する記述がある。この公報ではフッ素量と温度の関係が記述されているが、La, Ndの含有量が多く、かつフッ素が多い場合の現象に関する記述であり、Laの含有量が通常0.01%を下回る高純度酸化セリウムに特有の粒成長については記述がない。

さらに特許文献7では酸化セリウム含量/全希土類含量が95%以上であることを特徴とする研磨材であり、かつフッ素含量が1重量%以下である研磨材の例が挙げられている。実施例において750℃の焼成が記載されているが、0.05% (500 ppm) 以下の微量のフッ素量と最適焼成条件の関係については何ら記載がなされていない。

半導体研磨加工用途に使用される酸化セリウム研磨材は、従来技術で供されるセリウム研磨材と比較して金属不純物が極めて厳しいものであり、その品質に耐えうる原料としては触媒用に使用される高純度炭酸セリウムが転用される例が多い。そのため、フッ素を除去した炭酸セリウム、あるいはフッ素量が管理されていない炭酸セリウムが用いられている。

特許文献8では炭酸セリウムの粒径を規定して広範囲の粒子径を規定している。焼成温度として600℃以上900℃以下と広範囲に範囲を規定している。しかし、半導体研磨材用酸化セリウムを焼成により得る場合はさらに狭い範囲での焼成温度の管理が必要である。さらに、そのような狭い範囲での品質管理の上で、不純物元素としてのフッ素が与える影響については何ら記述がなされていない。高純度炭酸セリウムの従来の用途ではフッ素の存在は問題とされなかったためである。

【0008】

【特許文献1】

特開平11-181404号公報

【特許文献2】

特開2002-327171号公報

【特許文献3】

特開 2003-27044号公報

【特許文献4】

特開平9-183966号公報

【特許文献5】

特開 2003-27044号公報

【特許文献6】

特開 2002-97458号公報

【特許文献7】

特開平 2001-89748号公報

【特許文献8】

特開平 11-181404号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明では、炭酸セリウムを原料として使用する酸化セリウム研磨材の製造において、炭酸セリウムの焼成における変動原因を検討し、安定した品質の酸化セリウム研磨材の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

炭酸セリウム中に含まれるフッ素が結晶成長に影響することを突き止め、フッ素の量に応じて焼成条件を調整することにより焼成に起因する結晶性の変動が抑制されることを見出した。本発明に記載の製造方法により、フッ素を含有する炭酸セリウムを原料として使用して品質の安定した研磨材を提供することが達成される。

【0011】

こうして、本発明によれば、下記が提供される。

(1) 炭酸セリウムを原料として、焼成をして酸化セリウム研磨材を製造する方法において、炭酸セリウム中のフッ素の含有量F (質量 ppm) に応じて、焼成温度T (°C) を

730-14 [log (F)] ≤ T ≤ 790-10 [log (F)]
の範囲内に設定することを特徴とする酸化セリウム研磨材の製造方法。

【0012】

(2) pH9以上の中性溶液に懸濁させた際に酸化セリウムに対して20質量ppm以上1000質量ppm以下のフッ化物イオンが溶出することを特徴とする上記(1)に記載の酸化セリウム研磨材の製造方法により製造された酸化セリウム研磨材。

(3) 酸化セリウムを0.5質量%以上50質量%以下含有し、水および酸化セリウムを分散しうる添加剤を含有する酸化セリウム研磨材スラリーにおいて、上澄みに存在するフッ化物イオン濃度がスラリー中10ppm以上で500ppm以下であることを特徴とする上記(1)に記載の酸化セリウム研磨材の製造方法により製造された酸化セリウム研磨材スラリー。

【0013】

(4) 上記(3)に記載の酸化セリウム研磨材スラリーに水洗工程を施すことを特徴とする酸化セリウム研磨材スラリーの製法。

(5) 可溶性フッ化物イオン濃度が10質量ppm以下であることを特徴とする上記(4)に記載の方法で製造された酸化セリウム研磨材スラリー。

(6) 不溶性フッ素の含有量が酸化セリウムに対して1~100質量ppmであることを特徴とする上記(2)に記載の酸化セリウム研磨材。

【0014】

(7) フッ素の含有量が10~500ppmの炭酸セリウムを原料として用い上記(1)に記載の方法で製造される比表面積9.5~12.2m²/gの酸化セリウム研磨材。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は炭酸セリウムを焼成して酸化セリウム研磨材を製造する方法に関するが、本発明者は炭酸セリウム中の微量のフッ素が焼成して生成する酸化セリウムの結晶性に影響を与えること、その影響はフッ素含有量に応じて焼成温度を変えることで防止することができることを見出した。

【0016】

従来、原料炭酸セリウム中のフッ素は、低級品の酸化セリウム研磨材では存在してもよく多量に含まれている原料が使用されているが、高品質の酸化セリウム研磨材を製造するためにはフッ素は存在しないことが望ましいので、不純物としてのフッ素は除去された高純度炭酸セリウムが用いられている。しかし、フッ素が原料に微量に存在する場合、その存在は無視されて純粋な炭酸セリウムとしての最適焼成温度で焼成されていた。その結果、得られる酸化セリウムの品質が安定しなかった。本発明者は、炭酸セリウム中に微量に存在するこの不純物に着目し、原料炭酸セリウム中のフッ素の含有量の相違が焼成後に得られる酸化セリウムの品質に影響していることを見出した。特にフッ素の含有量が5質量ppm未満の高純度炭酸セリウムの場合には焼成して得られる酸化セリウムの結晶品質、比表面積に問題はないが、フッ素の含有量が10質量ppm以上の場合には焼成して得られる酸化セリウムの結晶の過度の成長と比表面積の低下を起こすこと、その傾向はフッ素の含有量が多いほど顕著であることを見出した。さらに、焼成温度をフッ素の含有量に応じて低くすると、酸化セリウムの結晶性及び比表面積を狭い範囲で最適化できることを見出した。ただし、高純度炭酸セリウムの場合にはフッ素含有量が500ppmを超えることはあまりなく、また、Laなどの他の希土類元素含有量の少ない高純度酸化セリウムの場合は単に温度を下げても局部的な異常粒成長の発生が避け難い。本発明におけるフッ素濃度の上限は500ppm、より好ましくは300ppmである。

【0017】

こうして、本発明は、原料炭酸セリウム中のフッ素の含有量に応じてその焼成温度を低い温度にして焼成することで、結晶品質、比表面積ともに純粋な原料炭酸セリウムを用いた場合に匹敵する優れた酸化セリウムを得ることができることを提供するものである。

原料炭酸セリウム中のフッ素の含有量と、比表面積及び最適焼成温度の関係を図1に示す。図1において、原料炭酸セリウム中のフッ素濃度(5ppm未満、60ppm、300ppm)に関係なく、焼成温度が上昇すると比表面積が小さくなっている。また原料炭酸セリウム中のフッ素濃度が多くなると、比表面積が

より小さくなっている。したがって、原料炭酸セリウム中のフッ素の含有量が多いほど、焼成温度をその含有量に応じて低くすることで、最適の比表面積をもつ酸化セリウムを得ることができる。酸化セリウムの好適な比表面積は、その用途及び研磨材粒度によって異なるが、本発明の用途に供される研磨材においては、9.5～12.2 m²/g、最適な比表面積は10.5～11.5 m²/gである。また図示していないが、フッ素含有量が多い場合、焼成温度が高いと過度の粒成長を起こし、スクラッチの発生原因になる。また、上記の好適範囲、最適範囲では結晶性も好適範囲、最適範囲である。

【0018】

こうして、本発明によれば、フッ素の含有量が10～500 ppm、特に50～300 ppmの原料炭酸セリウムを用い、

$$T = (700 + A) - B [10g(F)]$$

(式中、Tは焼成温度(℃)、Fはフッ素濃度(質量ppm)、A及びBは個々の焼成炉及び昇温条件に固有の定数)

を満たす温度で焼成することで、フッ素含有量が5 ppm未満の純粋な原料炭酸セリウムでない場合にも、研磨材として高品位の酸化セリウムを得ることができる事が見出された。

【0019】

A値は、フッ素量10 ppm以下の炭酸セリウムの焼成結果より決定される。例えば、フッ素含有量が5 ppm未満の純粋な原料炭酸セリウムを用いれば、B [10g(F)] の項は実質的に無視ことができるので、これで求めた最適焼成温度 $T = (700 + A)$ によりA値を求めることができる。

B値は、予め求めておいたA値及び特定のフッ素の含有量(F) [10～500 ppm、好ましくは50～300 ppm] の原料炭酸セリウムを用い、最適焼成温度 $T = (700 + A) - B [10g(F)]$ から求めることができる。

【0020】

一般に、A値としては30～90、B値としては10～14となる。

従って、焼成温度Tは、通常、

$$730 + 14 [10g(F)] \leq T \leq 790 + 10 [10g(F)]$$

の範囲内である。この範囲を図2に示す。

炭酸セリウムは、硝酸セリウム、塩化セリウム等の可溶性セリウム塩に炭酸水素アンモニウム等の可溶性炭酸塩を加えることにより製造される。

【0021】

硝酸セリウム水溶液を原料としたときには通常500 ppmから5000 ppm程度の硝酸イオンが炭酸セリウム中にとり込まれる。塩化セリウム水溶液を原料としたときには同様に塩化物イオンが炭酸セリウム中に通常500 ppmから5000 ppmにとり込まれる。これらの硝酸イオン、塩化物イオンはX線回折等の結晶学的手法では確認することが困難である。また、炭酸セリウムを繰り返し水洗しても硝酸イオン、塩化物イオンの含有量は殆ど減少しない。

【0022】

酸化セリウム研磨材原料としての炭酸セリウムは、硝酸セリウムから析出された炭酸セリウムが好ましく、より好ましくはフッ素以外のハロゲン元素、硫酸イオン10 ppm未満であるものが適している。塩素、硫酸イオンは硝酸イオンと比較して焼成後も酸化セリウムに強く吸着し、水中に酸化セリウムを投入した際に塩化物イオン、硫酸イオンとして振るまい、分散状態に悪影響を与えることがある。

【0023】

一般に希土類のフッ化物は水に難溶性で、硝酸セリウム、塩化セリウム等の可溶性セリウム塩の水溶液中にフッ化物イオンが存在するとフッ化セリウムとして析出する。フッ化アンモニウム水溶液を硝酸セリウム水溶液に添加すると、フッ化セリウムが析出する。したがって高純度の可溶性セリウム塩の水溶液を調整した際にフッ素は残留しないものと考えられている。

【0024】

しかし、特定のpH領域において希土類はフッ素と安定な錯体を形成して可溶化することも知られている。希土類のフッ素錯体はきわめて安定であり、フッ素の分析にしばしば応用される例がある。フッ素の分析に使用されるLa-アリザリンコンプレキソン法は、pHが5～5.3でフッ素がLa-アリザリンコンプレキソンからLaを引き抜き錯化する性質を利用した分析法として知られている

【0025】

フッ素の粒成長促進剤としての性質は、アルミナではよく知られた性質である。希土類酸化物系ではバストネサイト系の研磨材がよく知られた例であり、原料に存在するフッ素により結晶性長を促進し、加工性能の高い研磨材を製造することができる。

【0026】

希土類鉱石としてはバストネサイト、モナザイト、イオン吸着鉱等が知られているが、バストネサイト鉱はフッ化物であり、フッ素源となる。化学処理の方法によってはバストネサイトを使用してもフッ素の除去は可能である。高純度炭酸セリウムのフッ素量は高純度炭酸セリウムの製造方法によって異なる。いずれの鉱石から精製した炭酸セリウムであっても、フッ素の量を測定し、それに応じた焼成条件を選定することで安定した結晶性を確保することが可能である。

【0027】

炭酸セリウム中のフッ素の含有量は、炭酸セリウムを硫酸に溶解し、陰イオンクロマトグラフィーによって測定することができる。または、硫酸に溶解した水溶液に酸化ケイ素を加えて150℃で蒸留し、留出した液の陰イオンクロマトグラフィーまたはLa-アリザリンコンプレキソンによる比色分析によって測定することができる。

【0028】

酸化セリウム中の可溶性フッ素の含有量は、アルカリ性水溶液に酸化セリウムを懸濁し、上澄の陰イオンクロマトグラフィーにより測定可能である。比色分析によっても測定可能である。酸化セリウム中の全フッ素の含有量は、酸化セリウムをアルカリ融解し、蒸留を行うことにより上記の方法で測定可能である。全フッ素と可溶性フッ素との差が不溶性フッ素の量となる。

【0029】

酸化セリウムの結晶性を評価する手段として、透過型電子顕微鏡による観察、走査型電子顕微鏡による観察等が知られている。

【0030】

間接的ではあるが、X線回折による回折ピーク幅の測定は、全体の平均を評価する上で使用される。酸化セリウムの場合は通常最強ピークとして(111)が使用されるが、研磨剤の品質管理の点では、より精度を上げるために広角の回折を使用するのが望ましい。半価幅の測定を行うには厳密にはモノクロメーターの調整による影響を避けるために、モノクロメーターは使用せず、Niフィルターを使用してCuK α 1とK α 2の強度比を2:1とし、コーチー曲線ないしはガウス曲線によるピーク分離を実施しなければならない。しかし、定常的に測定するのであれば標準試料との比較で使用可能である。

【0031】

比表面積の測定はさらに簡便であり、工程管理に使用される。しかし、X線回折と比表面積は、結晶性のみを反映するパラメーターではないため、測定は規格化された条件下で行なわなければならない。

【0032】

本発明の主旨は、高純度炭酸セリウムを使用して製造される酸化セリウム研磨材の品質変動要因として、従来疑われることのなかった陰イオン性不純物について着目し、その中でフッ素が高純度炭酸セリウムにとり込まれやすいことを見出し、フッ素の粒成長促進作用を相殺するために焼成温度を調節することである。本発明により、フッ素が不純物として取り込まれた炭酸セリウムから出発して安定した高純度酸化セリウム研磨材を提供することができる。

【0033】

フッ素の含有量によって調整される温度は10°Cから50°C程度である。種々の因子により少量の試験焼成と量産が合致しないことが多い酸化セリウムの製造において、フッ素含有量を基準に焼成温度を決定する手段は、生産の効率化と品質の安定性確保の点で優れている。

【0034】

【実施例】

次に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】

参考例（酸化セリウムスラリーの作製1）

フッ素含有量が5 ppm未満の炭酸セリウム1 kgをアルミナ製匣鉢に入れ、780°C、3時間の焼成を実施した。作製した酸化セリウム粉末1.2 kgをボールミルで乾式粉碎した。レーザー回折型粒度分布測定機（シーラス850：シーラスアルカテル製）を用い、1 μmの累積篩下が50%となるところで粉碎を終了した。粉碎後の酸化セリウムの粉末は一部可溶性フッ素の分析試料とした。得られた酸化セリウム粉末600 gを水1400 gに入れ、市販の分散剤3 gを入れて高速ミキサーでスラリー化した。スラリーを2リットルビーカー中で24時間静置し、上部10 cmを抜き出すことで沈降分級を行った。抜き出した酸化セリウムスラリーを150°Cで乾燥し、比表面積測定用試料とX線回折用試料とした。比表面積の測定はマルチソープ（ユアサ機械製）を使用した。X線回折装置は理学電機製を使用し、半価幅の測定精度を上げるためにミラー指数（440）の高角回折線を用いた。可溶性フッ素を測定するために、粉碎した酸化セリウムの粉碎粉1 gを0.01mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に入れ、20分間超音波分散をかけた後上澄みをろ過し、イオンクロマトグラフィー測定用試料とした。スラリー中の可溶性フッ素の分析を行うために、上記の沈降分級品をスラリー濃度10%になるように純水を加えた後遠心分離機で上澄みを回収し、ろ過を行いイオンクロマトグラフィー用の測定試料とした。

【0036】

実施例1（酸化セリウムスラリーの作製2）

フッ素を300 ppm含有する炭酸セリウム1 kgを同様に750°Cで3時間焼成し、参考例と同様の手順で各々の測定試料を用意した。

【0037】

実施例2（酸化セリウムスラリーの作製3）

フッ素を60 ppm含有する炭酸セリウム1 kgを760°Cで3時間焼成し、参考例と同様の手順で各々の測定試料を用意した。

【0038】

比較例1（酸化セリウムスラリーの調製4）

フッ素を300 ppm含有する炭酸セリウム1 kgを780°Cで焼成し、参考

例と同様の手順で各々の測定試料を用意した。

【0039】

比較例2（酸化セリウムスラリーの調製5）

フッ素を60 ppm含有する炭酸セリウム1kgを780°Cで焼成し、参考例と同様の手順で各々の測定試料を用意した。

【0040】

【表1】

	炭酸セリウム中のフッ素濃度 (ppm)	焼成温度 (°C)	比表面積 (m²/g)	半価幅 (Å)
参考例	<5	780	10.8	0.45
実施例1	300	750	10.6	0.44
実施例2	60	760	10.7	0.44
比較例1	300	780	7.8	0.33
比較例2	60	780	8.7	0.37

【0041】

フッ素が5 ppm未満の炭酸セリウムを焼成して得られた酸化セリウムと比較して、フッ素を含有する炭酸セリウムを用いて同じ温度で焼成した酸化セリウムは、比表面積が小さく、半価幅も小さくなつた。（比較例1、比較例2）。いずれも結晶子が大きくなつたことを表す結果となつた。フッ素を含有する炭酸セリウムについて焼成温度を下げて作製した酸化セリウムの比表面積、半価幅は参考例と変わらない結果となつた。（実施例1、実施例2）。

【0042】

【表2】

	NaOH溶液で溶出した フッ化物イオン濃度 ($\mu\text{g/g}$ セリア)	10%に調製したスラリーの フッ化物イオン濃度 ($\mu\text{g/ml}$ スラリー)
参考例	<5	<5
実施例1	230	40
実施例2	40	10
比較例1	220	38
比較例2	40	10

【0043】

実施例1、実施例2、比較例1、比較例2全ての試料において可溶性フッ素が検出された。フッ素は市販の分散剤を用いて調整したスラリーにおいてもフッ化物イオンとして上澄み中に存在した。

【0044】

実施例3（炭酸セリウムの作製）

フッ素を300 ppm含有する炭酸セリウム500gを化学量論より5%不足の硝酸に溶解した。炭酸セリウムは一部溶解しないで残留した。一晩静置後の上澄みをデカンテーションで回収し、0.2 μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過後、炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下し、炭酸セリウムを再度析出させた。炭酸セリウム投入の途中で析出した炭酸セリウムをサンプリングし、水洗を行ないフッ素の分析を行なった。炭酸セリウムの析出終了後の上澄みについてフッ素分析を行なった。その結果、再析出を行なった炭酸セリウムのフッ素濃度は40～50 ppm程度であり、フッ素は析出の前半から後半まで均等にとり込まれていた。上澄みのフッ素濃度は<5 ppmであった。硝酸セリウム水溶液中に存在するフッ素は最終的にはほぼ全て炭酸セリウムにとり込まれた。

【0045】

【表3】

	フッ素濃度
原料炭セリウム	300 ppm
析出1/4	47 ppm
析出2/4	-----
析出3/4	37 ppm
析出4/4	42 ppm
上澄み	<5 ppm

【0046】

実施例4（酸化セリウムスラリーの水洗）

実施例1で使用した炭酸セリウムを用いて作製した5%スラリー30kgをマイクロフィルターで水洗し、水洗前後のろ液のフッ素イオン濃度を分析した。ここでいうろ液とは遠心分離機で分離した上澄みをメンブレンフィルターで濾過したものである。ろ液についてイオンクロマトグラフィーでフッ化物イオン濃度を測定した。可溶性フッ素は洗浄操作により低減した。

【0047】

【表4】

	フッ化物イオン濃度
水洗前スラリー	40 ppm
水洗後スラリー	2 ppm

※フッ化物イオン濃度は10%スラリー換算の値

【0048】

実施例5（不溶性フッ素の分析）

実施例4で水洗したスラリーにアルカリ融剤を加えて徐々に加熱し酸化セリウムをアルカリ融解し、フッ素の分析を行なったところ、酸化セリウムに対し、30 ppmのフッ素が検出された。酸化セリウム中のフッ素は一部不溶性フッ素で

あることが確認された。

【0049】

実施例6（研磨試験）

参考例、実施例1、実施例2、比較例1、比較例2、実施例4で調製したスラリーを1%に濃度調整し、研磨試験を実施した。

[研磨条件]

被研磨材：

6インチφ、厚さ $625\mu\text{m}$ のシリコンウエハ上にCVD法で形成した二酸化珪素膜（膜厚約 $1\mu\text{m}$ ）

パッド：

二層タイプの半導体装置研磨用パッド（ロデールニッタ株式会社製 IC1000/SUBA400）

【0050】

研磨機：

半導体装置研磨用片面ポリシングマシン（スピードファム株式会社製、型番SH-24、定盤径610mm）

定盤回転速度：70 rpm

加工圧力：300 gf/cm²

スラリー供給装置：100 ml/min

研磨時間：1 min

【0051】

[評価項目と評価方法]

研磨速度：光干渉式膜厚測定装置

傷：光学顕微鏡暗視野観察

（200倍でウエハ研磨面の約3%の観察を行い、検出個数を個/cm²に換算）

残留砥粒：光学顕微鏡暗視野観察

（200倍でウエハ研磨面の約3%の観察を行い、検出個数を個/cm²に換算）

【0052】

上記の研磨試験を行い、純水でスクラブ洗浄し、スピンドライを行ったウエハについて評価した。

【0053】

【表5】

	研磨速度 (Å/min)	研磨面傷 (個/cm ²)	粒子残留 (個/cm ²)
参考例	4340	0	3.20
実施例1	4300	0	3.05
実施例2	4370	0	3.18
比較例1	5100	8	2.58
比較例2	4790	5	2.88
実施例4	4410	0	3.30

【0054】

研磨速度においては比較例1、比較例2のスラリーは高い研磨速度が得られたが、研磨面傷が多く、品質に問題があった。可溶性フッ素の有無は研磨面に悪影響を及ぼさなかった。むしろ結晶性が過度に高いことによる研磨面品質の低下の方が顕著であった。

【0055】

【発明の効果】

本発明の研磨材の製造方法により製造された研磨材は、加工レート、研磨面品質の安定性を提供し、半導体研磨用組成物としての好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

原料炭酸セリウム中のフッ素の含有量と、比表面積及び最適焼成温度の関係を示す。

【図2】

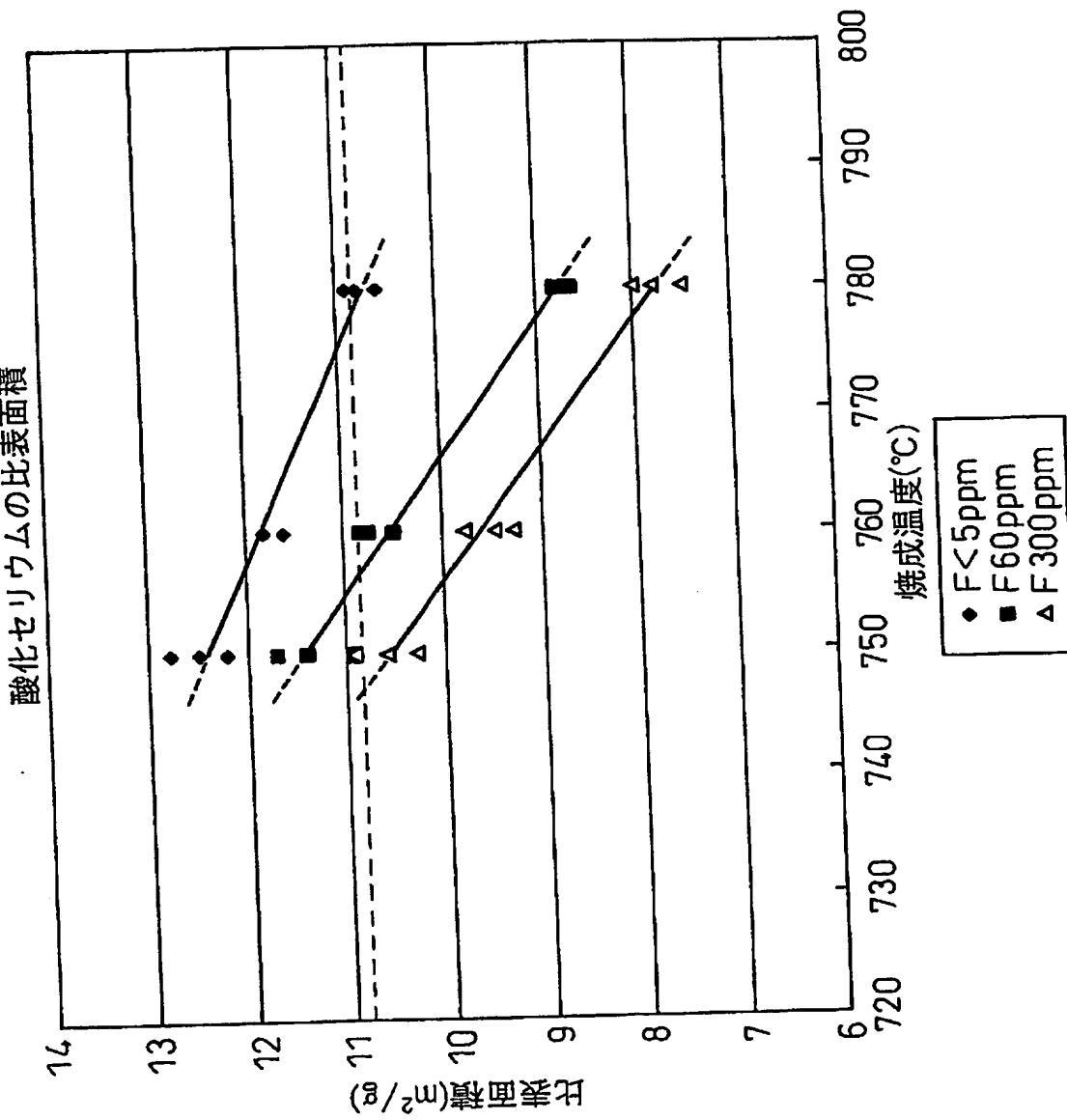
原料炭酸セリウム中のフッ素含有量と焼成温度範囲の関係を示す。

【書類名】

図面

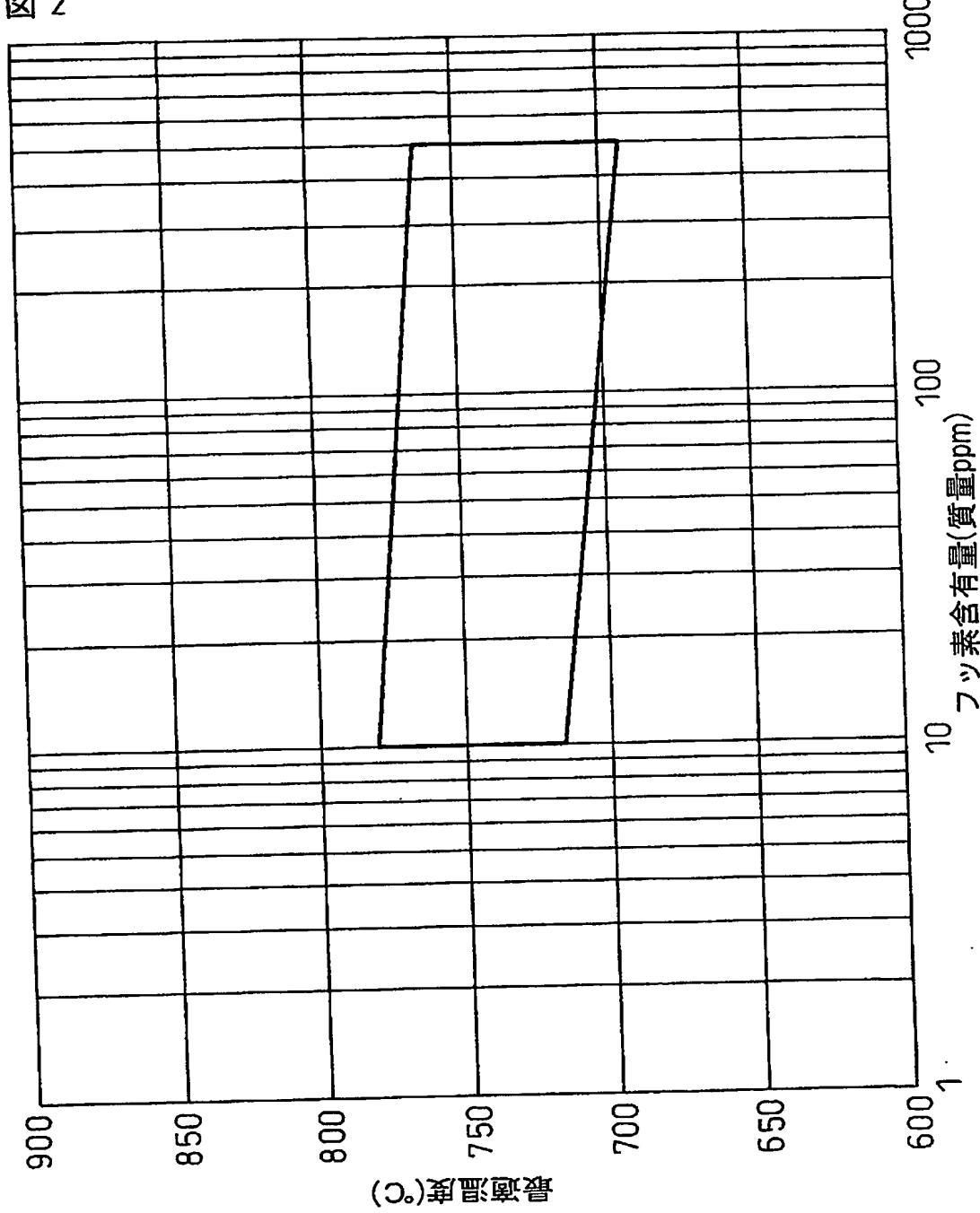
【図1】

図 1



【図2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 研磨性能の安定した研磨材を提供する。

【解決手段】 炭酸セリウムを原料として使用した酸化セリウム研磨材の製造方法において、粒成長促進元素であるフッ素の存在量に応じて焼成温度を調節することにより安定した品質の研磨材用酸化セリウムを製造する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [00002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏名 昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.